





## Process for the production of aqueous polyurethane dispersions

**Patent number:** DE3727252  
**Publication date:** 1989-02-23  
**Inventor:** HENNING WOLFGANG DR (DE); PETERSEN HARALD DR (DE); MOORMANN GERHARD DIPL ING (DE)  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** B29B7/74; C08G18/08; C08G18/48; C08G18/66; C08J3/06; C08L75/04  
- **europaen:** B01F5/04C13; B29B7/94; C08G18/08B; C08G18/08D2E2; C08J3/03  
**Application number:** DE19873727252 19870815  
**Priority number(s):** DE19873727252 19870815

Also published as:

 EP0303907 (A1)  
 US4921842 (A1)  
 JP1066244 (A)  
 EP0303907 (B1)

Abstract not available for DE3727252

Abstract of corresponding document: **US4921842**

The present invention relates to a process for the continuous production of aqueous polyurethane dispersions, i.e. dispersions or suspensions both of pure polyurethanes and of polyurethane ureas, by mixing a product, which has been obtained by reaction of polyisocyanates with compounds having a molecular weight of 400 to about 10,000 and containing at least two isocyanate-reactive groups, with water, characterized in that the mixing of the polyisocyanate reaction product with water is carried out in a co-current reactor, one of the components to be mixed or a mixture containing one of the two components to be mixed being compressed to an initial pressure of from about 20 to 500 bar and expanded through a coaxially arranged nozzle into the short residence time mixing tube where it is mixed with

Report a data error here

the other component or with a mixture containing  
the other component.

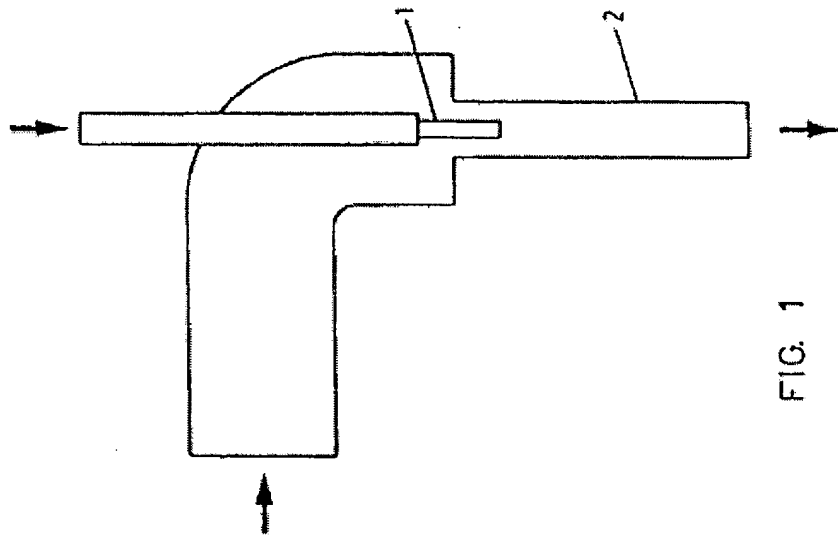


FIG. 1

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

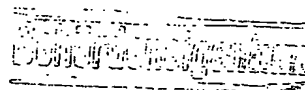
⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3727252 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 27 252.7  
㉑ Anmeldetag: 15. 8. 87  
㉒ Offenlegungstag: 23. 2. 89

⑤1 Int. Cl. 4:  
**B29B 7/74**

C 08 L 75/04  
C 08 J 3/06  
C 08 G 18/08  
C 08 G 18/48  
C 08 G 18/66

DE 3727252 A1



⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Henning, Wolfgang, Dr., 5067 Kürten, DE; Petersen,  
Harald, Dr., 4047 Dormagen, DE; Moormann,  
Gerhard, Dipl.-Ing., 4049 Rommerskirchen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen durch Vermischen eines Produktes, das durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen vom Molekulargewicht etwa 400 bis etwa 10000, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen enthalten, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Ausgangsprodukte und/oder Zusatzstoffe erhalten worden ist, mit Wasser, das Zusatzstoffe enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung des Polyisocyanatumsatzproduktes mit Wasser in einem Gleichstromreaktor erfolgt, wobei eine der zu vermischenden Komponenten oder ein eine der beiden zu vermischenden Komponenten enthaltendes Gemisch auf einen Vordruck von etwa 20 bis etwa 500 bar komprimiert wird und durch eine koaxial angebrachte Düse 1 in das Kurzzeitmischrohr 2 entspannt und mit der anderen Komponente oder einem die andere Komponente enthaltenden Gemisch vermischt wird.

DE 3727252 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen durch Vermischen eines Produktes, das durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen vom Molekulargewicht etwa 400 bis etwa 10 000, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen enthalten, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Ausgangsprodukte und/oder Zusatzstoffe erhalten worden ist, mit Wasser, das Zusatzstoffe enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung des Polyisocyanatumsatzungsproduktes mit Wasser in einem Gleichstromreaktor erfolgt, wobei eine der zu vermischenden Komponenten oder ein eine der beiden zu vermischenden Komponenten enthaltendes Gemisch auf einen Vordruck von etwa 20 bis etwa 500 bar komprimiert wird und durch eine koaxial angebrachte Düse 1 in das Kurzzeitmischrohr 2 entspannt und mit der anderen Komponente oder einem die andere Komponente enthaltenden Gemisch vermischt wird.
2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Düseninnendurchmesser der Düse 1 zum Innendurchmesser des Kurzzeitmischrohres 2 0,01—0,5 : 1 beträgt und das Verhältnis des Innendurchmessers des Kurzzeitmischrohres 2 zur Länge des Kurzzeitmischrohres 2 2—0,01 : 1 beträgt, wobei die Länge des Kurzzeitmischrohres als Abstand zwischen dem Austritt der Düse 1 und dem Mischrohrende definiert ist.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein hydrophiles Umsetzungsprodukt eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Umsetzungsprodukt einen Anteil an freien Isocyanatgruppen enthält.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des eingesetzten Umsetzungsproduktes Ausgangsprodukte oder Zusatzstoffe mit ionischen, vorzugsweise  $=N^{\oplus}=$ ,  $-COO^{\ominus}$ - oder  $-SO_3^{\ominus}$ -Gruppe oder potentiell ionischen Gruppen, wobei die potentiell ionischen Gruppen vor der Vermischung mit Wasser ganz oder teilweise in ionische Gruppen überführt werden und der Gehalt an (potentiell) ionischen Gruppen 1—200 Milliäquivalent pro 100 g Feststoff beträgt, verwendet werden.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des eingesetzten Umsetzungsproduktes Ausgangsprodukte oder Zusatzstoffe, die Ethylenoxideinheiten enthalten, wobei der Gehalt an diese Einheiten vorzugsweise  $\leq 25$  Gew.-%, bezogen auf Feststoff, ist, verwendet werden.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des eingesetzten Umsetzungsproduktes Kettenverlängerungsmittel, die vorzugsweise ein MG von 18—400 haben und zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen besitzen, mitverwendet werden.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des eingesetzten Umsetzungsproduktes organische Lösungsmittel verwendet werden.
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Wasser ein Neutralisationsmittel für potentiell ionische Gruppen enthält.
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Wasser ein mit Isocyanatgruppen schneller als Wasser reagierendes Kettenverlängerungsmittel enthält.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen unter Verwendung von speziellen Dispergieraggregaten, die im folgenden näher beschrieben werden.

Die Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen, wobei hierunter sowohl wäßrige Dispersionen bzw. Suspensionen von reinen Polyurethanen als auch von Polyurethanharnstoffen zu verstehen sind, ist bekannt und wird beispielsweise in den folgenden Literaturstellen beschrieben: DE-PS 8 80 485, DE-AS 10 44 404, US-PS 30 36 998, DE-PS 11 78 586, DE-PS 11 84 946, DE-AS 12 37 306, DE-AS 14 95 745, DE-OS 15 95 602, DE-OS 17 70 068, DE-OS 20 19 324, DE-OS 20 35 732, DE-OS 24 46 440, DE-OS 23 45 256, DE-OS 24 27 274, US-PS 34 79 310, Angewandte Chemie 82, 53 (1970), und Angew. Makromol. Chem. 26, 85 ff (1972).

Es gehört zum bekannten Stand der Technik, daß die Bildung der dispersen Phase in Rührkesseln mit einem Rührer und eventuell Strombrechern in diskontinuierlicher Fahrweise erfolgt.

Es sind auch Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung bekannt, die sich Mischreaktoren, wie sie in DE-OS 22 60 870 beschrieben sind, oder Kreiselmischern, wie sie in DE-OS 23 11 635 beschrieben sind, bedienen.

Die genannten Vorrichtungen zur Herstellung von Dispersionen oder Suspensionen, insbesondere auf Polyurethanbasis, sind jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß für die Vermischung der Ausgangskomponenten mechanisch bewegte Aggregate eingesetzt werden, die nur geringe spezifische Leistungsdichten aufweisen, sehr störanfällig und einem hohen Verschleiß unterworfen sind. Die Herstellung von filmbildenden Dispersionen ist besonders schwierig, da es in Zonen geringer Turbulenz leicht zu Ablagerungen und infolgedessen zu Verstopfungen kommen kann.

Besser geeignete Mischaggregate, wie sie in der DE-OS 23 44 135 beschrieben sind, basieren auf dem Prinzip der Gegenstrominjektionsdüsen. Hierbei wird ein flüssiges oder in einem organischen Lösungsmittel gelöstes, endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Prepolymer durch Gegenstrominjektionsdüsen mit Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Emulgatoren oder anderen geeigneten Hilfsmitteln, vermischt und gegebenenfalls vor, während oder nach der Vermischung mit einem Kettenverlängerungsmittel versetzt. Das Verfahren bietet den Vorteil, auf mechanisch bewegte Mischaggregate verzichten zu können und hohe Mischleistungen zur Verfügung zu stellen.

Wie den Ausführungsbeispielen der DE-OS 23 44 135 zu entnehmen ist, werden sowohl das Prepolymer als

auch die wäßrige Lösung vor Eintritt in die Mischkammer auf Drücke bis zu 200 bar gebracht. Dies ist insbesondere beim Dosieren von höherviskosen, reaktiven Prepolymeren von Nachteil, da die Förderung mit Hilfe von zwangsfördernden Pumpen gegen Drücke von 20 bis 200 bar problematisch und erfahrungsgemäß nicht betriebssicher ist. Zur Vermeidung von Verstopfungen in der Prepolymerdüse am Eintritt in die Gegenstrommischkammer sind aufwendige Filter in der Zuleitung zur Prepolymerdüse erforderlich. Ein Belegen dieser Filter führt zwangsläufig aufgrund sich ändernder Druckverhältnisse zu Dosierschwankungen und infolgedessen zu unzulässigen Änderungen der Produktzusammensetzung.

Ein weiterer Nachteil der Verfahrensweise nach DE-OS 23 44 135 ist darin zu sehen, daß bei Verwendung von hochviskosen Prepolymeren aufgrund von Druckverlusten in der Prepolymerdüse hohe Vordrücke benötigt werden, aber nur zu einem geringen Teil in Strömungs- und Mischenergie umgesetzt werden.

Zudem lassen sich in den in DE-OS 23 44 135 beschriebenen Gegenstrominjektionsdüsen Anbackungen, insbesondere bei filmbildenden Dispersionen in Zonen geringerer Mischleistung, nicht ausschließen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist. Die Aufgabe konnte durch die nachstehend näher beschriebene Erfindung gelöst werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen, wobei darunter sowohl Dispersionen bzw. Suspensionen von reinen Polyurethanen wie auch von Polyurethan-harnstoffen zu verstehen sind, durch Vermischen eines Produktes, das durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen vom Molekulargewicht etwa 400 bis etwa 10 000, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen enthalten, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Ausgangsprodukte und/oder Zusatzstoffe, erhalten worden ist, mit Wasser, das Zusatzstoffe enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung des Polyisocyanatumsetzungsproduktes mit Wasser in einem Gleichstromreaktor erfolgt, wobei eine der zu vermischenden Komponenten oder ein eine der beiden zu vermischenden Komponenten enthaltendes Gemisch auf einen Vordruck von etwa 20 bis etwa 500 bar komprimiert wird und durch eine koaxial angebrachte Düse 1 in das Kurzzeitmischrohr 2 entspannt und mit der anderen Komponente oder einem die andere Komponente enthaltenden Gemisch vermischt wird.

Die Erfindung vereinigt mehrere Vorteile. Die Durchmischung mit Wasser erfolgt ohne Zuhilfenahme von bewegten Teilen, wodurch eine störungsfreie und verschleißarme Produktion gewährleistet wird. Aufgrund der koaxialen Anordnung von Düse 1 und Kurzzeitmischrohr 2 ist nur eine der zu vermischenden Komponenten auf Drücke von etwa 20 bis etwa 500 bar zu bringen, um die erforderliche Mischenergie aufzubringen. Die oben beschriebenen Probleme bei Dosierungen von hochviskosen Prepolymeren gegen Druck entfallen. Die koaxiale Anordnung von Düse 1 und Kurzzeitmischrohr 2 bewirkt darüber hinaus eine Selbstreinigung des Kurzzeitmischrohrs 2. Durch die Selbstreinigung des Kurzzeitmischrohrs bleibt das Verweilzeitspektrum und damit die Reaktionsführung und Dispergierung auch bei Dauerbetrieb stabil.

Vorzugsweise wird in das erfindungsgemäße Verfahren ein hydrophiles Umsetzungsprodukt eingesetzt. Bei der Herstellung des in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Polyisocyanatumsetzungsproduktes, das auch einen Anteil an unumgesetzten Isocyanatgruppen enthalten kann, können, wie auch aus den obengenannten Literaturstellen hervorgeht, die verschiedenartigsten Ausgangsprodukte (Polyisocyanate oder Verbindungen vom MG etwa 400 bis etwa 10 000, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen enthalten) und Zusatzstoffe als Aufbaukomponenten (mit)verwendet werden; beispielhaft seien genannt: Monofunktionelle Isocyanate; monofunktionelle, isocyanatreaktive Komponenten; Ausgangsprodukte oder Zusatzstoffe mit ionischen, vorzugsweise  $\text{N}^{\oplus}=\text{}$ ,  $\text{COO}^{\ominus}$ - oder  $\text{SO}_3^{\ominus}$ -Gruppen oder potentiell ionischen Gruppen, wobei die potentiell ionischen Gruppen vor der Vermischung mit Wasser ganz oder teilweise in ionische Gruppen überführt werden, und der Gehalt an (potentiell)ionischen Gruppen 1–200 Milliäquivalent pro 100 g Feststoff beträgt; Ausgangsprodukte oder Zusatzstoffe, die Ethylenoxideinheiten  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  enthalten, wobei der Gehalt an diesen Einheiten vorzugsweise  $\leq 25$  Gew.-%, bezogen auf Feststoff, beträgt; Kettenverlängerungsmittel, die vorzugsweise ein MG von 18–400 haben und zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen besitzen; Beschleuniger für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion; Emulgatoren; Laminatoren; Neutralisationsmittel für potentiell ionische Gruppen; Lösungsmittel.

Das als Mischkomponente zugesetzte Wasser kann Zusatzstoffe, z. B. ein mit Isocyanatgruppen schneller als Wasser reagierendes Kettenverlängerungsmittel enthalten und/oder ein Neutralisationsmittel für potentiell ionische Gruppen enthalten.

Die vorstehend angesprochenen Ausgangsprodukte und Zusatzstoffe werden im folgenden beispielhaft erläutert:

Geeignete Polyisocyanate a) sind beispielsweise

a1) Diisocyanate der Formel  $\text{Q}(\text{NCO})_2$ , wobei Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylyldiisocyanat oder  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aufbaukomponenten a) gehören aus beispielsweise

a2) die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten NCO-Gruppen aufweisenden Prepolymere, wie sie durch Umsetzung von einfachen Diisocyanaten der unter a1) beispielhaft genannten Art mit organischen Polyhydroxylverbindungen der nachstehend unter b1) beispielhaft genannten Art unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von beispielsweise 1,2 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 2,5 : 1 erhalten werden können. Aus dem genannten Äquivalentverhältnis ist ersichtlich, daß unter "NCO-Präpolymeren" im Rahmen der Erfindung auch die sogenannten "Semipräpolymeren" zu verstehen sind, d. h. Gemische von überschüssigen, nicht umgesetzten Diisocyanaten mit echten NCO-Präpolymeren.

Weitere mögliche Aufbaukomponenten a) sind auch beispielsweise

a3) hydrophil modifizierte Polyisocyanate, beispielsweise seitenständige Polyetherketten mit eingebauten Ethylenoxideinheiten aufweisende Diisocyanate gemäß US-PS 39 20 598 oder sulfonierte Diisocyanate der beispielsweise in DE-OS 22 27 111 bzw. DE-OS 23 59 615 genannten Art; vorzugsweise werden die hydrophilen Gruppen jedoch über die nachstehend näher beschriebene Aufbaukomponente b) eingebaut.

Grundsätzlich ist es auch möglich, die beispielhaft genannten Aufbaukomponenten a1) bis a3) in Kombination mit höherfunktionellen niedermolekularen Polyisocyanaten wie beispielsweise dem Umsetzungsprodukt von 3 Mol 2,4-Diisocyanatotoluol mit einem Mol Trimethylolpropan und/oder in Kombination mit monofunktionellen Isocyanaten wie Phenylisocyanat, Hexylisocyanat oder n-Dodecylisocyanat einzusetzen. Auch der Einsatz von monofunktionellen Polyetherketten mit eingebauten Ethylenoxideinheiten aufweisenden Isocyanaten der beispielsweise in den US-Patentschriften 39 20 598 bzw. 42 37 264 genannten Art ist prinzipiell möglich.

Bei Verwendung derartiger monofunktioneller Isocyanate ist jedoch im allgemeinen, insbesondere bei der Herstellung von hochmolekularen Polyurethanen, durch gleichzeitige Mitverwendung von höher als difunktionellen Aufbaukomponenten ein vorzeitiger Kettenabbruch zu verhindern. Vorzugsweise werden difunktionelle Isocyanate der oben beispielhaft genannten Art als Aufbaukomponente a) verwendet.

Geeignete Aufbaukomponenten b) sind beispielsweise

b1) die aus der Polyurethanchemie bekannten Polyhydroxypolyester, -polycarbonate oder -polyether des Molekulargewichtsbereiches von etwa 400 bis etwa 10 000, vorzugsweise 400—4000, vorzugsweise die entsprechenden difunktionellen Verbindungen, wie sie in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von mehrbasischen Säuren, insbesondere difunktionellen Säuren wie z. B. Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure und/oder Hexahydrophthalsäure mit überschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen der nachstehend unter b2) beispielhaft genannten Art bzw. durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle wie z. B. Wasser, Ammoniak, Anilin oder den nachstehend unter b2) beispielhaft genannten mehrwertigen Alkoholen mit Alkylenoxiden wie z. B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zugänglich sind.

Geeignete Aufbaukomponenten b) sind weiterhin beispielsweise

b2) mehrwertige Alkohole, insbesondere zweiwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 399, insbesondere die entsprechenden Alkanpolyole wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Hexamethylendiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethylolethan oder auch niedermolekulare, Ethergruppen aufweisende Alkohole wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol. Beliebige Gemische derartiger Alkohole können ebenfalls eingesetzt werden.

Geeignete Aufbaukomponenten b) sind weiterhin beispielsweise

b3) mindestens zwei aminische oder hydrazinische Aminogruppen aufweisende Verbindungen des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 400, z. B. Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, 2,4-Diaminotoluol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hydrazin oder Hydrazinhydrat. Derartige Aufbaukomponenten können auch in blockierter Form, d. h. insbesondere in Form der entsprechenden Ketimine bzw. Ketazine (Umsetzungsprodukte mit einfachen Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon) eingesetzt werden. Bei Verwendung derartiger blockierter Kettenverlängerungsmittel erfolgt erst unter dem hydrolytischen Einfluß des Dispergiertwassers eine Freisetzung der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.

Weitere als Aufbaukomponenten b) geeignete Verbindungen sind beispielsweise

b4) ionische Aufbaukomponenten oder potentiell ionische Aufbaukomponenten, die neben zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen mindestens eine tertiäre oder quarternäre Ammoniumgruppe oder in derartige Gruppen überführbare Gruppen, Carboxyl-, Carboxylat-, Sulfonsäure- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen, wobei die zumindest teilweise Überführung der in Salzgruppen der genannten Art überführbaren Gruppen vor oder während der Vermischung mit Wasser erfolgt. Zu den anionischen Aufbaukomponenten gehören beispielsweise die Sulfonatgruppen aufweisenden aliphatischen Diole gemäß DE-OS 24 46 440 oder DE-OS 24 37 218, Carboxylatgruppen oder in Carboxylatgruppen überführbare Carboxylgruppen aufweisenden Diole und/oder Diaminosulfonate der in CA-PS 9 28 323 beschriebenen Art, wie z. B. das Natriumsalz der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure.

Zu den Aufbaukomponenten mit (potentiell) kationischen hydrophilen Gruppen gehören beispielsweise tert. Aminstickstoff aufweisende Aminoalkohole, deren tertiäre Stickstoffatome während oder nach Beendigung der Isocyanat-Polyadditionsreaktion durch Neutralisation oder Quarternierung zumindest teilweise in ternäre oder quaternäre Ammoniumgruppen überführt werden können, wie beispielsweise N-Methyl-diethanolamin, N-Butyl-diethanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N-Ethyl-diisopropanolamin oder N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-perhydropyrazin oder auch entsprechende einwertige Alkohole wie z. B. N,N-Dimethylethanolamin, 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, N,N-Diethylethanolamin, 2-(2-Diethylamino-ethoxy)-ethanol, N,N-Di-n-butylaminoethanol, N-(3-Hydroxypropyl)-dimethylamin, N-(2-Hydroxypropyl)-dimethylamin, 1-Diethylamino-2-propanol oder 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol.

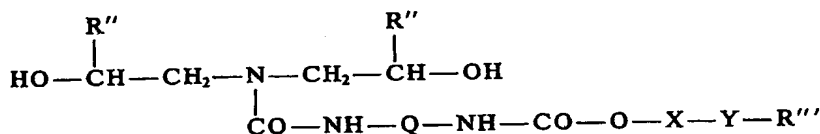
Hierzu gehören ferner analoge Aufbaukomponenten mit mindestens einer tert. Aminogruppe, d. h. potentiell ternären oder quaternären Ammoniumgruppe, die anstelle der Hydroxylgruppe bzw. der Hydroxylgruppen mindestens eine primäre oder sekundäre aminische oder hydrazinische Aminogruppe aufweisen, wie z. B. N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, N-Methyl-bis-(2-aminoethyl)-amin oder N,N,N''-Trimethyl-diethylen-triamin, ferner monofunktionelle Verbindungen wie z. B. 1-Amino-2-diethylaminoethan, 1-Amino-3-dimethylamino-propan, 1-Amino-3-diethylamino-propan oder N,N-Dimethylhydrazin.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Produktes erfolgt der Einbau der ternären bzw. quaternären Ammoniumgruppen vorzugsweise unter Mitverwendung von tert. Aminogruppen aufweisenden Aufbaukomponenten unter anschließender Überführung der Aminogruppen in die entsprechenden Ammoniumgruppen durch Neutralisation mit anorganischen oder organischen Säuren wie z. B. Salzsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure, N-Methyl-N-(methylaminocarbonyl)-aminomethansulfonsäure oder Phosphorsäure oder durch Quarternierung mit geeigneten Quarternierungsmitteln wie z. B. Methylchlorid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureethylester oder Bromacetamid. Weitere Beispiele geeigneter Neutralisations- oder Quarternierungsmittel sind in der DE-OS 28 27 156 offenbart. Grundsätzlich kann diese Neutralisation oder Quarternierung der tert. Stickstoff aufweisenden Aufbaukomponenten auch vor oder während der Isocyanat-Polyadditionsreaktion erfolgen. Es ist auch möglich, ternäre bzw. quaternäre Ammoniumgruppen in die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte über tert. Aminogruppen aufweisende, als Aufbaukomponente b1) eingesetzte Polyetherpolyole unter anschließender Neutralisation bzw. Quarternierung der tert. Aminogruppen einzuführen.

Bei den Herstellungsvarianten für das erfindungsgemäß eingesetzte Produkt wird die Menge der ionischen oder potentiell ionischen Aufbaukomponenten bzw. der Neutralisationsgrad oder Quarternierungsgrad vorzugsweise so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Endprodukten 2–200, bevorzugt 2–150 und besonders bevorzugt 5–100 Milliäquivalente pro 100 g Feststoff an ionischen Gruppen, insbesondere an  $=N^{\oplus}=$ ,  $-COO^{\ominus}$  oder  $SO_3^{\ominus}$ , vorliegen. Darüber hinaus ist es auch möglich, anionische und kationische hydrophile Aufbaukomponenten gemeinsam zu verwenden, wie dies beispielsweise in DE-OS 27 21 985 beschrieben ist.

Als Aufbaukomponente b) geeignet sind weiterhin beispielsweise

b5) innerhalb von Polyetherketten eingebaute, Ethylenoxideinheiten aufweisende, ein- oder zweiwertige Alkohole. Hierzu gehören beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

Q für einen zweiwertigen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat der Formel  $Q(NCO)_2$  der vorstehend unter a1) genannten Art erhalten wird,

$R''$  für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, steht,

$R'''$  für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, steht,

X für einen Rest steht, wie er durch Entfernung des endständigen Sauerstoffatoms von einer Polyalkylenoxidkette mit 5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 Kettengliedern erhalten wird, welche zumindest zu 40%, vorzugsweise zumindest zu 65% aus Ethylenoxideinheiten bestehen und die neben Ethylenoxideinheiten auch Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxideinheiten darstellen können, wobei unter den letztgenannten Einheiten Propylenoxideinheiten bevorzugt sind, und

Y für Sauerstoff oder  $-NR^{IV}$  steht, wobei  $R^{IV}$  bezüglich seiner Definition  $R'''$  entspricht.

Die Herstellung der Verbindungen der letztgenannten Formeln kann gemäß den Verfahrensweisen der US-PS 39 05 929 oder der US-PS 41 90 566 erfolgen.

Weitere bevorzugte hydrophile Einbaukomponenten b5) sind Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

X, Y und  $R'''$  die bereits genannte Bedeutung haben.

Bei Mitverwendung derartiger monofunktioneller, nichtionisch hydrophiler Polyether kann es oftmals von Vorteil sein, durch Mitverwendung von mehr als difunktionellen Aufbaukomponenten einen vorzeitigen Kettenabbruch zu verhindern. Die monofunktionellen Polyether der zuletzt genannten allgemeinen Formel werden nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 39 05 929, 41 90 566 oder 42 37 264 beschrieben sind, hergestellt.

Bei den Varianten zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Umsetzungsproduktes werden die Menge der Aufbaukomponenten mit nichtionisch hydrophilen Gruppen so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten vorzugsweise  $\leq 25$  Gew.-%, bezogen auf Feststoff an innerhalb einer Polyetherkette vorliegenden Ethylenoxideinheiten, vorliegen.

Weitere geeignete Aufbaukomponenten b) sind

b6) Aminoalkohole des Molekulargewichtsbereiches 61 bis 300 wie z. B. Ethanolamin, Propanolamin, Diethanolamin oder Dipropanolamin.

Schließlich ist als weitere geeignete Aufbaukomponente

b) Wasser zu nennen, welches die Doppelfunktion der kontinuierlichen Phase der erfindungsgemäßen Dispersionen einerseits und die eines Kettenverlängerungsmittels andererseits übernehmen kann.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Umsetzungsproduktes im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion difunktionelle Aufbaukomponenten b) eingesetzt. Es ist jedoch, wie bereits ausgeführt, auch möglich, monofunktionelle Aufbaukomponenten b), insbesondere der unter b5) genannten Art oder, zwecks Erreichen einer gegebenenfalls erwünschten Molekülverzweigung, höher als difunktionelle Aufbaukomponenten b) einzusetzen.

Weiterhin können zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Umsetzungsprodukte Aufbaukomponenten c) verwendet werden:

c1) Lösungsmittel mit einem unter  $100^{\circ}\text{C}$  liegenden Siedepunkt, die durch Destillation aus der wasserhaltigen Phase leicht zu entfernen sind und keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen aufweisen. Derartige Lösungsmittel sind beispielsweise Benzol, Essigester, Aceton, Methylethylketon, Diethylether, Tetrahydrofuran, Methylacetat, Acetonitril, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethylen. Als Lösungsmittel, die dem Prepolymer kontinuierlich zugesetzt werden, kommen

c2) die obengenannten in Frage, wobei diese auch bis zu 50 Gew.-% Wasser enthalten können. Daneben können aber auch Lösungsmittel eingesetzt werden, die gegenüber Isocyanatgruppen nur schwach reaktive Gruppen enthalten, wie beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol. Selbstverständlich können die genannten Lösungsmittel auch als Mischungen eingesetzt werden.

Die Verwendung höherreaktiver Lösungsmittel, wie z. B. Glycole, sollte nur dann in Erwägung gezogen werden, wenn ausreagierte Polyisocyanat-Additionsprodukte gelöst werden sollen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Umsetzungsprodukte können weiterhin verschiedene Hilfs- und Zusatzmittel d) Verwendung finden, z. B.

d1) Neutralisationsmittel für intermediär in die Polyurethane eingebaute Carboxylgruppen. Hierzu kommen im Prinzip beliebige anorganische oder organische Basen in Betracht. Vorzugsweise werden tert. Amine wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, N-Methylmorpholin, N-Methyldiethanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin zur Neutralisation der gegebenenfalls in den Additionsprodukten intermediär vorliegenden Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen eingesetzt.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel d) sind beispielsweise

d2) beliebige, aus der Polyurethanchemie an sich bekannte Beschleuniger für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion. Im allgemeinen ist die Mitverwendung dieser Katalysatoren jedoch nicht erforderlich.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel d) sind beispielsweise

d3) chemisch nicht fixierte, vorzugsweise nichtionische Emulgatoren, die gegebenenfalls zusätzlich zu den chemisch eingebauten Emulgatoren mitverwendet werden können. Derartige Emulgatoren sind beispielsweise ethoxyliertes Nonylphenol, Polyoxyethylenlaurylether oder Polyoxyethylenlaurat, -oleat oder -stearat, wobei diese Zusatzmittel im allgemeinen 8 bis 50 Oxyethyleinheiten pro Molekül aufweisen. Diese externen Emulgatoren werden nach Beendigung der Isocyanat-Additionsreaktion den erfindungsgemäß eingesetzten Umsetzungsprodukten gegebenenfalls zugesetzt, um deren Löslichkeits- bzw. Dispergierbarkeit in Wasser zu verbessern. Die hiermit in die erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen eingeführten zusätzlichen Oxyethyleinheiten gehen nicht in die Berechnung des Gehaltes der Polyisocyanat-Additionsprodukte an Ethylenoxideinheiten ein, da sich die diesbezüglichen Angaben lediglich auf den Gehalt an chemisch eingebauten Ethylenoxideinheiten beziehen.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel d) sind beispielsweise Lösungsmittel mit



einem über 100°C liegenden Siedepunkt, die nach der Herstellung in der wäßrigen Dispersion verbleiben und bei der Destillation der unter c) genannten Lösungsmittel nicht mit abdestilliert werden. Hierzu gehören beispielsweise

d4) keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen enthaltende Lösungsmittel wie Diisopropylketon, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Butylacetat und N-Methylpyrrolidon.

d5) Zu den Lösungsmitteln, die kontinuierlich zugegeben werden, gehören beispielsweise die obengenannten, die gegebenenfalls bis 30% Wasser enthalten können, sowie solche mit gegenüber Isocyanatgruppen schwach reaktionsfähige Gruppen wie Glykole der unter b2) genannten Art. Selbstverständlich können die genannten Lösungsmittel auch als Mischung eingesetzt werden.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel d) sind die üblichen, wie beispielsweise inerte Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher oder die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Zusätze.

Bei dem für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Dispergieraggregat handelt es sich um einen Gleichstromreaktor, wie er beispielhaft in Abb. 1 dargestellt ist. Der Gleichstromreaktor besteht aus einem Mischrohr 2, vorzugsweise ohne Einbauten, in das vorzugsweise die höherviskose Komponente mit niedrigen Geschwindigkeiten eingespeist wird, und einer coaxial angebrachten Düse 1, über die vorzugsweise die niedrigviskose Komponente durch Vordrücke von etwa 20 bis etwa 500 bar auf Geschwindigkeiten von 50 bis 200 m/sec gebracht und in das Mischrohr eingedüst wird. Das Verhältnis der Durchmesser von Düse zu Mischrohr beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 : 1. Das Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Mischrohres beträgt vorzugsweise 2—0,01 : 1, wobei die Länge des Mischrohres als Abstand zwischen dem Austritt der Düse 1 und dem Mischrohrende definiert ist.

Durch die gewählte Anordnung von Düse und Mischrohr findet ein Impuls- und Stoffaustausch statt. Es werden Leistungsdichten bis zu 500 W/cm<sup>2</sup> erreicht. Am Ende des Mischrohres ist praktisch die gesamte kinetische Energie der eingedüsten Komponente in Reibungs- und Mischarbeit umgesetzt. Neben der intensiven Mischwirkung ist die Unempfindlichkeit gegen Anbackungen an den Wandungen ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Gleichstromreaktors. Durch die gezielten hohen Scherkräfte wird eine Selbstreinigung des Mischrohres erreicht.

Neben dem eigentlichen Dispergieraggregat, für das erfindungsgemäß der oben beschriebene Gleichstromreaktor eingesetzt wird, kommen gegebenenfalls weitere Mischaggregate zur Anwendung.

Hierbei handelt es sich entweder um Rotor-Stator-Systeme, wie beispielsweise Durchflußmischer der Firmen Ekato RMT (Schopfheim; Bundesrepublik Deutschland), Lightnin (Neu-Isenburg; Bundesrepublik Deutschland) und Hennecke (Stachelrührer), sowie Kreiselhomogenisiermaschinen, z. B. Suprator®-Maschine der Firma Suprator Auer & Zucker OHG (Norf; Bundesrepublik Deutschland) oder Dispax-Reaktor® der Firma Jahnke & Kunkel KG (Staufen; Bundesrepublik Deutschland), oder Dispergiermaschinen, wie sie in DE-OS 33 19 921 beschrieben werden. Die Dispergierleistung beträgt je nach verwendetem Mischertyp und Viskosität der zu vermischenden Komponenten etwa 0,3 bis 10 kW pro Liter Mischereinheit.

Weiterhin geeignete Mischaggregate sind statische Mischer, wie beispielsweise Mischer mit einfachen Einbauten (z. B. Wendel beim Static Mixer® der Firma Kenics Corp.; USA), Mehrkanal-Mischer (z. B. AMK-Ross-ISO-Mischer der Aachener Misch- und Knetmaschinen-Fabrik, Bundesrepublik Deutschland), oder sogenannte Packungsmischer, z. B. der statische Mischer der Firma Sulzer AG (Winterthur, Schweiz) und der BKM-Mischer der Bayer AG, Bundesrepublik Deutschland).

Bei einer bevorzugten Ausführungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen zunächst aus den Isocyanaten der unter a1) genannten Art, gegebenenfalls unter Mitverwendung der unter a2) und a3) genannten Isocyanate, gegebenenfalls unter Mitverwendung der weiteren genannten Isocyanate, und den unter b1) genannten höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Kettenverlängerungsmitteln der unter b2) und b3) beispielhaft genannten Art, gegebenenfalls unter Mitverwendung von ionischen oder potentiell ionischen Aufbaukomponenten b4) und gegebenenfalls nichtionisch hydrophilen Aufbaukomponenten b5), gegebenenfalls in Gegenwart der unter c1) oder d4) genannten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart der weiteren Hilfs- und Zusatzmittel d1) bis d3), bei Temperaturen von vorzugsweise 20—150°C, bevorzugt 20—130°C, ein NCO-endständiges Prepolymer hergestellt. Gegebenenfalls kann das erhaltene Prepolymer anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, wobei die Lösung entweder diskontinuierlich durch Zugabe der gesamten Menge des Lösungsmittels zur Gesamtmenge des Prepolymers, dem zur Viskositätsniedrigung unter Umständen wenig Lösungsmittel zugemischt wurde, erfolgt, wobei hierbei Lösungsmittel der unter c1) und gegebenenfalls d4) beschriebenen Art eingesetzt werden, oder aber, in einer bevorzugten Verfahrensweise, die Lösung kontinuierlich erfolgt durch Mischen des Prepolymers und des Lösungsmittels in einem der obengenannten Mischaggregate, wobei die zu mischenden Komponenten kontinuierlich mit Hilfe von Pumpen, wie beispielsweise Kolbenpumpen, Zahnradpumpen, Kreiselpumpen, Schlauchpumpen, oder durch Druck in die Mischaggregate gefördert werden und wobei Lösungsmittel der unter c2) und gegebenenfalls d5) genannten Art eingesetzt werden. Selbstverständlich ist es im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens auch möglich, das zu verwendende Lösungsmittel(-gemisch) teilweise diskontinuierlich und teilweise kontinuierlich in der oben beschriebenen Weise zuzugeben.

Wird das Präpolymer bei erhöhter Temperatur verarbeitet, kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, Vorratsbehälter, Pumpenaggregate und Leitungen zu beheizen. Das Lösungsmittel kann gegebenenfalls auch bei erhöhten Temperaturen, gegebenenfalls auch unter Druck, mit dem Präpolymer vermischt werden. Präpolymer(-Lösung) und flüssige Phase können selbstverständlich bei unterschiedlicher Temperatur gefördert und

gemischt werden.

Die Verarbeitung des Präpolymeren kann erfindungsgemäß aber auch ohne Verwendung von Lösungsmitteln erfolgen.

Das gegebenenfalls gelöste Präpolymer wird im allgemeinen anschließend einer Kettenverlängerung unterzogen. Die Kettenverlängerung kann vor, während oder nach der Dispergierung in Wasser erfolgen. Wird ein  
5 gelöstes Präpolymer eingesetzt, erfolgt die Zugabe der Kettenverlängerungsmittel vorzugsweise vor der Dispergierung in Wasser.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das Kettenverlängerungsmittel sowie das gelöste Präpolymer kontinuierlich durch Mischen in einem der obengenannten  
10 Mischaggregat zur Reaktion gebracht, wobei die zu vermischenden Komponenten durch Druck oder Hilfe von Pumpen der obengenannten Art in das Mischaggregat gefördert werden.

Die Zeit der Kettenverlängerung wird im wesentlichen durch die Fördermenge und den Rauminhalt des Mischaggregats bestimmt, kann aber durch nachgeschaltete Verweilzeitstrecken, wie einfache Rohrleitungen oder Zwischengefäße, beliebig verändert werden.

Wird das Präpolymer ungelöst weiterverarbeitet, erfolgt die Zugabe der Kettenverlängerungsmittel im allgemeinen während oder nach der Dispergierung in Wasser.

Als Kettenverlängerungsmittel werden vorzugsweise aminische oder hydrazinische Gruppen enthaltende Verbindungen der unter b3) oder b4) genannten Art eingesetzt.

Das Verhältnis von NCO-Gruppen des Präpolymeren zu gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels beträgt im allgemeinen 0,7 : 1 bis 1 : 0,2, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1 : 0,4.

Werden zur Herstellung der Dispersionen oder Lösungen Aufbaukomponenten mit potentiell hydrophilen Gruppen eingesetzt, so kann die Überführung der potentiell hydrophilen Gruppen in hydrophile Gruppen vor oder während der Dispergierung mit Wasser erfolgen. Erfolgt die Überführung vor der Dispergierung, so wird das gegebenenfalls gelöste und gegebenenfalls verlängerte Präpolymere sowie die zur Überführung der potentiell hydrophilen Gruppe in hydrophile Gruppen geeigneten Aufbaukomponenten kontinuierlich in einem der  
25 obengenannten Mischaggregat zusammengeführt. Bei der Überführung während der Dispergierung werden die zur Überführung der potentiell hydrophilen Gruppe in hydrophile Gruppen geeigneten Aufbaukomponenten dem Dispergiertwasser zugemischt.

Die zur Unterstützung der Dispergierung geeigneten, chemisch nicht fixierten Emulgatoren d3) können ebenfalls vor oder während der Dispergierung dem Präpolymer zugesetzt werden. Hierbei wird nach der oben beschriebenen Verfahrensweise vorgegangen oder aber die externen Emulgatoren werden direkt bei der Herstellung des Präpolymeren eingesetzt.

Die Emulgatoren d3) werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0—25 Gew.-%, bevorzugt 0—10 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, eingesetzt.

Das gegebenenfalls gelöste und gegebenenfalls kettenverlängerte Präpolymer wird anschließend kontinuierlich in dem obengenannten Gleichstromreaktor mit Wasser, dem gegebenenfalls die obengenannten Kettenverlängerungsmittel zugesetzt sind, gegebenenfalls auch unter (Mit-)verwendung gleicher oder anderer Latices als wäßrige Phase, vermischt, wobei die zu vermischenden Komponenten durch Druck oder mit Hilfe von Pumpen der obengenannten Art, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen und/oder unter Druck, in das Mischaggregat gefördert werden.  
40

Bei Verwendung von Lösungsmitteln wird das dispergierte Produkt anschließend bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 90°C, bei erniedrigtem Druck vom Lösungsmittel befreit. Hierzu werden entweder die üblichen Kesselverdampfer oder aber bevorzugt Verdampferbauarten mit gefluteten Verdampferflächen, wie z. B. Umlaufverdampfer mit außenliegendem Heizregister, Robert-Verdampfer, Herbert-Verdampfer oder Langrohr-Verdampfer, wie sie in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2, Seiten  
45 653—655, beschrieben sind, eingesetzt. Zur Erreichung von niedrigen Restlösungsmittelgehalten kann es gegebenenfalls erforderlich sein, die Destillation in mehr als einer Stufe durchzuführen.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach der Destillation erhaltene Lösungsmittel, das bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis  
50 20 Gew.-% Wasser enthalten kann, als Lösungsmittel des Präpolymeren mit Hilfe von Pumpen oder durch Druck unmittelbar in den Herstellungsprozeß zurückgeführt. Wird die Destillation des Lösungsmittels aus der wäßrigen Dispersion in mehr als einer Stufe durchgeführt, werden vorzugsweise nur die Destillate unmittelbar wiederverwendet, die einen Gehalt an Wasser bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Wasser enthalten. Gegebenenfalls kann es zur Erreichung des genannten Gehaltes des Lösungsmittels an Wasser erforderlich sein, die Destillation unter Verwendung einer Destillationskolonne durchzuführen.  
55

Selbstverständlich ist es im Sinne der Erfindung auch möglich, die Lösungsmitteldestillate in einem gesonderten Arbeitsschritt von Wasser zu befreien, so daß der Gehalt an Wasser bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Wasser beträgt, um die gereinigten Destillate als Lösungsmittel erneut einzusetzen.  
60

Das letztlich erhaltene Produkt ist eine stabile wäßrige Polyurethan(harnstoff)-Dispersion oder -Lösung mit einem Feststoffgehalt bis 60 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%. Die Dispersionen oder Lösungen können in einem beliebigen Verhältnis weiter verdünnt werden. Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Polyurethandispersionen können auch im Anschluß an die Dispergierung oder Destillation mit Isocyanaten modifiziert werden, wie es in DE-OS 27 08 442 beschrieben wird.  
65

Die Dispersionen können mit anderen Dispersionen verschnitten werden, wie z. B. mit Polyvinylacetat-, Polyethylen-, Polystyrol-, Polybutadien-, Polyvinylchlorid-, Polyacrylat- und -copolymerisat-Kunststoffdispersionen. Auch der Zusatz von an sich bekannten chemisch nicht fixierten, vorzugsweise ionischen Emulgatoren ist

möglich.

Schließlich können auch Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Ruß- und Kieselsäuresole, Aluminium-, Ton-, Asbest-Dispersionen in die Dispersionen eingearbeitet werden.

Die Dispersionen der Polyurethanmassen in Wasser sind meist stabil, lager- und versandfähig und können zu beliebig späterem Zeitpunkt z. B. formgebend verarbeitet werden. Sie trocknen im allgemeinen unmittelbar zu formstabilen Kunststoffüberzügen auf, jedoch kann die Formgebung der Verfahrensprodukte auch in Gegenwart von an sich bekannten Vernetzungsmitteln erfolgen. Je nach der gewählten chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an Urethangruppen erhält man Polyurethane mit unterschiedlichen Eigenschaften. So können weiche klebrige Massen, thermoplastische und gummielastische Produkte der verschiedensten Härtegrade bis zu glasharten Duroplasten erhalten werden. Die Hydrophilie der Produkte kann ebenfalls in gewissen Grenzen schwanken. Die elastischen Produkte lassen sich bei höheren Temperaturen, beispielsweise 100—180°C, thermoplastisch verarbeiten, sofern sie nicht chemisch vernetzt sind.

Die Verfahrensprodukte sind zur Beschichtung bzw. zum Überziehen und zum Imprägnieren von gewebten und nichtgewebten Textilien, Leder, Papier, Holz, Metallen, Keramik, Stein, Beton, Bitumen, Hartfaser, Stroh, Glas, Porzellan, Kunststoffen der verschiedensten Art, Glasfasern, zur antistatischen und knitterfreien Ausrüstung, als Binder für Vliese, Klebstoffe, Haftvermittler, Kaschierungsmittel, Hydrophobiermittel, Weichmacher, Bindemittel, z. B. für Kork- oder Holzmehl, Glasfaser, Asbest, papierartige Materialien, Plastik- oder Gummiabfälle, keramische Materialien, als Hilfsmittel im Zeugdruck und in der Papierindustrie, als Zusatz zu Polymerisaten, als Schlichtemittel, beispielsweise für Glasfasern, und zur Lederausrüstung geeignet.

Vorzugsweise werden die Dispersionen bzw. Pasten dabei auf eine poröse Unterlage appliziert, die anschließend mit dem Fertigprodukt verbunden bleibt, wie z. B. gewebte oder nichtgewebte textile Gebilde oder Fasermatten, Filze oder Vliese, auch Papiervliese, Schaumstoff-Folien oder Spaltleder, die vermöge ihrer Saugwirkung eine sofortige Verfestigung des Überzuges bewirken. Anschließend wird bei erhöhter Temperatur getrocknet und gegebenenfalls verpreßt. Die Trocknung kann aber auch auf glatten porösen oder nichtporösen Materialien, z. B. Metall, Glas, Papier, Karton, keramischen Materialien, Stahlblech, Silikon-Kautschuk, Aluminiumfolie, erfolgen, wobei das fertige Flächengebilde anschließend abgehoben und als solches verwendet bzw. nach dem Umkehrverfahren durch Kleben, Flammkaschieren, Kalandern auf ein Substrat aufgebracht wird. Die Applikation nach dem Umkehrverfahren kann dabei zu einem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden.

Durch Mitverwendung von Vinylpolymerisaten oder aktiven bzw. inaktiven Füllstoffen kann man die Eigenschaften der Verfahrensprodukte abwandeln. Verwendbar sind beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, die gegebenenfalls (teilweise) verseift und/oder mit Vinylchlorid gepfropft sein können, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Ethylen-(Pfpf-)Copolymerisate, Polyacrylate, Ruß, Kieselsäure, Asbest, Talkum, Kaolin, Cellulose, Titandioxid, das als Pulver oder in Form von Fasern eingesetzt werden kann. Je nach gewünschtem Eigenschaftsbild und Verwendungszweck der Endprodukte können bis zu 70%, bezogen auf Gesamttrockensubstanz, solcher Füllstoffe im Endprodukt enthalten sein.

Selbstverständlich können auch Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher oder die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Zusätze beigelegt werden.

Die Trocknung der nach verschiedenen Applikationstechniken erhaltenen Produkte kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Die im Einzelfall zu wählende Trocknungstemperatur, die außer von der chemischen Zusammensetzung des Materials vor allem vom Feuchtigkeitsgehalt, der Trockenzeit und der Schichtdicke abhängt, wird leicht durch einen Vortest ermittelt. Bei gegebener Erhitzungszeit muß die Trockentemperatur in jedem Fall unter der Verfestigungstemperatur liegen.

Anschließend können die Flächengebilde zur Erhöhung der Widerstandsfestigkeit ihrer Oberfläche mit einer Appretur (Finish) überzogen werden. Bevorzugt werden hierfür wiederum wäßrige Dispersionen oder Lösungen verwendet.

Aus einteiligen Dispersionen und Solen erhaltene, sehr harte Polyurethane sind als Einbrennlacke und teilweise sogar als lufttrocknende Lacke geeignet. Sie verbinden hohe Härte und Elastizität mit gutem Hochglanz und — bei Verwendung mit aliphatischen Diisocyanaten — mit guter Licht- und Wetterechtheit.

#### Beispiel 1

In einem Kurzzeitmischrohr entsprechend Fig. 1 mit einem Düseninnendurchmesser von 0,8 mm, einem Mischrohrdurchmesser von 1,0 cm und einer Mischrohlänge von 1,0 cm wird ein Präpolymer mit einem NCO-Gehalt von 5,05 Gew.-%, hergestellt aus Hexamethyldiisocyanat, einem Mischpolyester aus Adipinsäure, Hexandiol sowie Neopentylglykol (Gewichtsverhältnis der Diolen = 11 : 6) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700, einem propoxylierten Addukt aus 2-Butendiol-1,4 und NaHSO<sub>3</sub> (Mg: 430; 70%ig in Toluol) und einem auf Butanol gestarteten Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyether (OH-Zahl: 26; 78,3 Gew.-% Ethylenoxid), wobei der Gehalt an SO<sub>3</sub>-Gruppen, 1,5 Gew.-% und der Gehalt an innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxideinheiten 1,81 Gew.-% beträgt, mit einer 5,0%igen wäßrigen Kettenverlängererlösung von Isophorondiamin vermischt. Das Verhältnis von Präpolymer zu Kettenverlängererlösung beträgt 1 : 1,62. Die wäßrige Kettenverlängererlösung wird mit einem Vordruck von 100 bar in die Düse eingebracht. Das ausgetragene Produkt wird mit 3,3 kg/min in ein Vorratsgefäß abgeführt und bei 50°C gerührt, bis kein NCO-Gehalt mehr nachweisbar ist.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die Dispersion ist während 15 min zentrifugenstabil.

## OS 37 27 252

### Beispiel 2

In einem Kurzzeitmischrohr entsprechend Fig. 1 mit einem Düseninnendurchmesser von 0,8 mm, einem Mischrohrdurchmesser von 0,4 cm und einer Mischrohrlänge von 15,0 cm wird ein Präpolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,11 Gew.-%, hergestellt aus Hexamethyldiisocyanat, einem Polyester aus Adipinsäure und Butandiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2250, einem propoxylierten Addukt aus 2-Butendiol-1,4 und NaHSO<sub>3</sub> (Mg: 430; 70%ig in Toluol) und einem auf Butanol gestarteten Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyether (OH-Zahl: 26; 78,3 Gew.-% Ethylenoxid), wobei der Gehalt an SO<sub>3</sub>-Gruppen 0,63% und der Gehalt an innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxideinheiten 6,74 Gew.-% beträgt, mit Wasser vermischt, welches 150 ppm Permethyl-diethylentriamin enthält. Das Verhältnis von Präpolymer zu Wasser beträgt 1 : 1,5. Das Wasser wird mit einem Vordruck von 250 bar in die Düse eingebracht. Das ausgetragene Produkt wird mit 3,2 kg/min in ein Vorratsgefäß abgeführt und bei 50°C gerührt, bis kein NCO-Gehalt nachweisbar ist.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die Dispersion ist während 15 min zentrifugenstabil.

### Beispiel 3

In einem Kurzzeitmischrohr entsprechend Fig. 1 mit einem Düseninnendurchmesser von 0,7 mm, einem Mischrohrdurchmesser von 0,4 cm und einer Mischrohrlänge von 15,0 cm wird ein Präpolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,58 Gew.-%, hergestellt aus Hexamethyldiisocyanat, einem Mischpolyester aus Adipinsäure, Hexandiol sowie Neopentylglykol (Gewichtsverhältnis der Diöle = 11 : 6) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700, einem propoxylierten Addukt aus 2-Butendiol-1,4 und NaHSO<sub>3</sub> (Mg: 430; 70%ig in Toluol) und einem auf Butanol gestarteten Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyether (OH-Zahl: 26; 78,3 Gew.-% Ethylenoxid), wobei der Gehalt an SO<sub>3</sub>-Gruppen 1,5 Gew.-% und der Gehalt an innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxideinheiten 1,1 Gew.-% beträgt, mit Wasser von 85°C vermischt, welches 100 ppm Permethyl-diethylentriamin enthält. Das Verhältnis von Präpolymer zu Wasser beträgt 1 : 1,5. Das Wasser wird mit einem Vordruck von 250 bar in die Düse eingebracht. Das ausgetragene Produkt wird mit 3,2 kg/min in ein Vorratsgefäß abgeführt und bei 50°C gerührt, bis kein NCO-Gehalt mehr nachweisbar ist.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die Dispersion ist während 15 min zentrifugenstabil.

- Leerseite -

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

Fla. 39 11  
37 27 252  
B 29 B 7/74  
15. August 1987  
23. Februar 1989

39

3727252

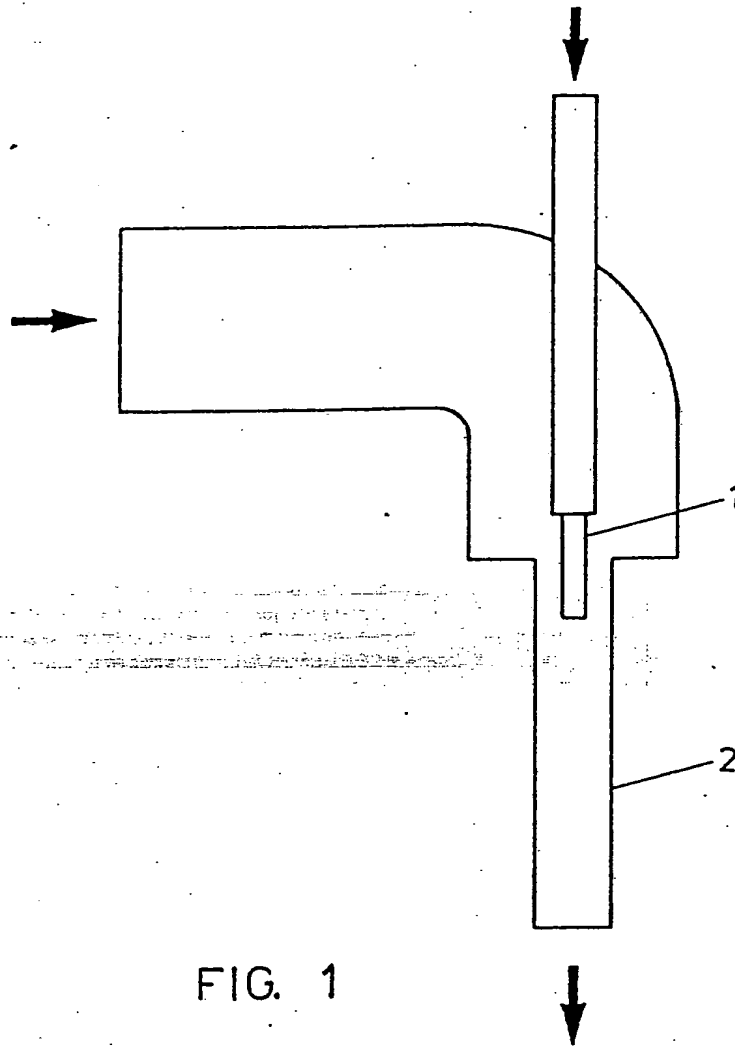


FIG. 1